

**Espacenet****Bibliographic data: JP 2005507450 (T)****Use of sylesters of rosin in self-polishing antifouling paints****Publication date:** 2005-03-17**Inventor(s):****Applicant(s):**

| | |
|------------------------|---|
| Classification: | - international: C09D183/04; C09D193/04; C09D5/16; C09D7/12; (IPC1-7): C09D183/04; C09D193/04; C09D5/16; C09D7/12 |
| | - European: C09D5/16C7; C09D5/16H |

Application number: JP20030540266T 20021025**Priority number(s):** EP20010204141 20011030; WO2002EP11957 20021025

| | |
|---------------------------|--|
| Also published as: | <ul style="list-style-type: none">• JP 4388813 (B2)• EP 1308484 (A1)• ZA 200402973 (A)• US 2005131099 (A1)• US 7118616 (B2)• more |
|---------------------------|--|

Abstract not available for JP 2005507450 (T)**Abstract of corresponding document: EP 1308484 (A1)**

Sylesters of rosin are used in self-polishing antifouling paints alone or in combination with other binder components.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-507450

(P2005-507450A)

(43) 公表日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 193/04
C09D 5/16
C09D 7/12
C09D 183/04

F 1

C09D 193/04
C09D 5/16
C09D 7/12
C09D 183/04

テーマコード(参考)

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2003-540266 (P2003-540266) | (71) 出願人 | 501352505 シグマ・コーティングス・ペー・ブイ オランダ・エヌエル-1422エイデイ ウイトホルン・アムステルダムセベーク1 4 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年10月25日 (2002.10.25) | (74) 代理人 | 100060782 弁理士 小田島 平吉 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成16年4月26日 (2004.4.26) | (72) 発明者 | ジラール, ミシエル ベルギー・ビー-1348ルーバン-ラー ヌーブ・リュジエイフロワサール6/10 2 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2002/011957 | (72) 発明者 | フオス, マルセル ベルギー・ビー-1400ニベルス・リュ ドシユバルゴデ78 |
| (87) 国際公開番号 | WO2003/037999 | | |
| (87) 国際公開日 | 平成15年5月8日 (2003.5.8) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 01204141.4 | | |
| (32) 優先日 | 平成13年10月30日 (2001.10.30) | | |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ロジンエステルを含んで成る塗料組成物およびその製造法

(57) 【要約】

ロジンのシリルエステルを含んで成る塗料組成物。ロジンのシリルエステルは単独で或いは他の接合剤成分と組み合わせて自己研磨性をもった防汚塗料として使用される。また、塗料組成物にシリルエステルを加える方法が定義されている。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ロジンのシリルエステルを含んで成ることを特徴とする塗料組成物。

【請求項 2】

接合剤成分としてロジンのシリルエステルを含む接合剤系を含んで成ることを特徴とする塗料組成物。

【請求項 3】

塗料における接合剤系の接合剤成分としてのロジンのシリルエステルの使用。

【請求項 4】

ロジンのシリルエステルは接合剤系の全重量に関し 5～100 重量 % の量で存在していることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の組成物または使用。 10

【請求項 5】

ロジンのシリルエステルは一樹脂酸トリアルキルシリル、二樹脂酸ジアルキルシリル、三樹脂酸アルキルシリル、四樹脂酸シリルおよびそれらの混合物から成る群から選ばれる請求項 1～4 のいずれか一つに記載された組成物または使用。

【請求項 6】

シリルのアルキル置換基はメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチルおよびフェニル置換基、およびそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 5 記載の組成物または使用。

【請求項 7】

シリルのアルキル置換基はメチルおよびエチル置換基およびそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 6 記載の組成物または使用。 20

【請求項 8】

シリルのアルキル置換基はメチル置換基であることを特徴とする請求項 7 記載の組成物または使用。

【請求項 9】

ロジンのシリルエステルは他の接合剤成分と組み合わされて使用されることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一つに記載された組成物または使用。

【請求項 10】

該組成物は 1 種またはそれ以上の防汚剤を含んで成る請求項 1～9 のいずれか一つに記載された組成物または使用。 30

【請求項 11】

塗料を製造する方法において、該製造法の一つの段階は接合剤系の接合剤成分としてロジンのシリルエステルを加える段階であることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は塗料組成物、特に自己研磨性をもった防汚塗料における接合剤としてのシリルエステルの使用に関する。

【背景技術】**【0002】**

金属の化合物を徐々に海中に浸出させることによりフジツボ類および他の海洋生物が船体建造物に付着するのを防ぐために、現存の多くの防汚塗料が使用されている。しかしこれらの化合物は水中に残存し、海洋生物を殺し、環境に害を与え、恐らくは食物連鎖の中に入り込むことが研究により示されている。1960年代に開発された最も効果的な種類の防汚塗料の一つは有機錫化合物であるトリブチル錫(TBT)を含んでいるが、これは牡蠣類の奇形およびエゾバイの性転換の原因になることが証明されている。 40

【0003】

米国の一機関である国際海洋機構(The International Maritime Organization (IMO))は、ロンドンで開催された 5 日間の外交協 50

議会の終りにおいて、2001年10月5日に有害な防汚塗料系の抑制に関する国際条約を採用した。

【0004】

ここで提案された防汚塗料の条約は1999年11月にIMOによって採択された船舶に使用される集会決議A.895(21)に応えたものである。この会議は、船舶に使用されている防汚塗料系の有害な影響を訴えるために全世界に亘って法的に拘束する協定書をつくることをIMOの海洋環境保護委員会(Maritime Environment Protection Committee (MEPC))に要請した。

【0005】

この決議は、殺生物剤として作用する有機錫化合物を船舶の防汚塗料系に対して適用することを2003年1月1日までに包括的に禁止すること、および殺生物剤として作用する有機錫化合物を船舶の防汚塗料系に対して適用することを2008年1月1日までに完全に禁止することを求めている。

10

【0006】

有機錫化合物の環境に対する有害な影響は1990年にIMOにおいて認められており、この時MEPCは、25mより短い非アルミニウム製の船体をもった船舶に対しTBTを含む防汚塗料を使用することを排除し、またTBTの浸出速度が1日当たり $4 \mu\text{g}$ より多い割合で防汚塗料を使用することを排除する手段を政府が講じることを推奨する決議を採択した。例えば日本のような幾つかの国では既に大部分の船舶に対し防汚塗料中においてTBTを既に禁止している。

20

【0007】

従って当業界においては、有機錫化合物を含まず、しかも従来法の錫含有防汚塗料がもつ良好な防汚特性および自己研磨(self-polishing)性を保持した改善された侵食性の(erodabale)防汚塗料が必要とされている。

【0008】

錫を含まないシステムは当業界においては公知である：

- ロジンおよびその同様な可溶性の塩を含む防汚塗料は既に長年に亘って存在している。ロジンは海水に僅かに溶解する($\text{pH} = 8.1$ において 8.6×10^{-5} モル/L)。ロジンは分子量が低いので、適切なフィルム生成性能を与えるためには、ロジンは他の接合剤と配合される。

30

【0009】

- 木材ロジンを銅ーまたは亜鉛一ピリチオンと組み合わせた塗料は数日で許容できない程度に濃化またはゲル化することが見出されている。特許文献1には、所望のゲル化抑制性を賦与するためにアミン化合物またはエステル化された木材ロジンを含ませた塗料が記載されている。

【0010】

- 特許文献2および特許文献3、並びに特許文献4には、フィルム生成性接合剤と組み合わせたロジンをベースにした塗料系が記載されている。しかしこれらの明細書に従つてつくられた被膜はこれらの被膜が現在「削摩型(ablative)」と分類される技術的な問題を抱えている。何故ならば、侵食は真の化学的な加水分解によるものではなく、溶解と侵食とが組み合わされその後摩擦的な摩耗力によって表面層が弱くなるに基づくものであり、その結果表面の粗さが増大し(ミクロン的な尺度における削摩・パターン)，被膜の侵食速度が不規則になるからである。

40

【0011】

- 特許文献5、特許文献6、特許文献7および特許文献8にはアクリル酸銅(または亜鉛)をベースにした系が記載されている。廉価な原料を使用しているためこれらの錫を含まない系は幾つかの欠点をもっている。実際その製造には専用の装置が必要であり、それらの組成物は化学分析によって同定することは極めて困難である。さらに防汚塗料系に銅を使用することは将来確実に制限されるであろう。このような傾向の一つの例として、オランダでは25mよりも小さいヨットに対し銅を含む防汚塗料の使用が禁止されている。

50

【0012】

— アクリル酸シリルをベースにした系はM & Tによって開示されており（特許文献9、特許文献10）、さらにChugoku（特許文献11）、Nippon Oils & Fats（特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15）およびSigma Coatings（特許文献16および特許文献17）によっても開発されている。

【0013】

幾つかの性質を改善するためにロジンまたはロジン誘導体を加水分解可能なアクリレートと組み合わせて使用することは当業界において公知である。

【0014】

特許文献18にはロジンアミンDをアクリル酸銅と組み合わせて使用することが記載されている。特許文献19にはロジン（およびその誘導体）とアクリル酸亜鉛／銅との配合物を使用することに関する幾つかの利点が記載されている。特許文献20には、ロジン（およびその誘導体）とトリアルキルシリル（メタ）アクリレート共重合体とを配合すると、静止条件下（例えば新しい船舶の建造における艤装期間中）における侵食の能力を改善し、これによって優れた防汚性能が得られることが記載されている。この配合によって再被覆性および亀裂および剥離に対する抵抗性も改善されると主張されている。

10

【0015】

特許文献21には、自己研磨性をもつ防汚塗料の接合剤としてロジン、ロジン誘導体およびロジンの金属塩から選ばれた少なくとも1種の化合物と有機シリルエステル基を含む或る種の重合体との配合物が記載されており、それによって長期間浸漬を行った後における性質が改善されることが述べられている。現在、船舶の所有者は、船を乾ドックに入れて船体に新しい塗装を行う回数を減らすために、一層長い期間に亘って優れた性能が得られることを求めている。従って当業界においては代替となる改善された自己研磨性の防汚塗料がなお継続して求められている。

20

【特許文献1】

U S 5,112,397号（Olin Corp.）。

【特許文献2】

E P 289481号。

【特許文献3】

E P 526441号（Sigma Coatings）。

30

【特許文献4】

W O 9744401号（Hempel）。

【特許文献5】

E P 342276号（Nippon Paint）。

【特許文献6】

G B 2 311 070号（Kansai Paint）。

【特許文献7】

U S 5 545 823号。

【特許文献8】

U S 5 382 281号（Young Chi Paint）。

40

【特許文献9】

W O 8402915号。

【特許文献10】

E P 00131621号。

【特許文献11】

E P 775733号。

【特許文献12】

E P 297505号。

【特許文献13】

50

E P 6 4 6 6 3 0 号。

【特許文献 14】

E P 7 1 4 9 5 7 号。

【特許文献 15】

E P 8 0 2 2 4 3 号。

【特許文献 16】

W O 0 1 6 2 8 1 1 号。

【特許文献 17】

W O 0 1 6 2 8 5 8 号。

【特許文献 18】

E P 5 3 0 2 0 5 号 (C o u r t a u l d s)。

【特許文献 19】

W O 0 0 4 3 4 6 0 号 (A k z o N o b e l)。

【特許文献 20】

E P 1 0 1 6 6 8 1 号 (C h u g o k u)。

【特許文献 21】

E P 8 0 2 2 4 3 号 (N i p p o n O i l s & F a t s)。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0016】

驚くべきことに本発明においては、ロジンのシリルエステル（以下の説明においてはまたシリル化された樹脂酸エステルまたはアビエチン酸シリルとも呼ぶ）を用いることにより、塗料、特にロジンまたはロジン金属塩をベースにした防汚塗料の「削摩」の影響は大部分克服されることが見出だされた。

【0017】

従って本発明によれば、接合剤系においてロジンのシリルエステルを含んで成る塗料組成物が提供される。さらに本発明によれば、自己研磨性をもった防汚塗料における接合剤系の成分としてのロジンのシリルエステルの使用が提供される。

【0018】

本明細書の目的に対し「接合剤系」という言葉は、ロジンのシリルエステルから実質的に成り当業界の専門家に公知の他の接合剤成分を隨時含む組成物を意味する。

【0019】

また本発明によれば、防汚塗料の製造法において該方法の一段階が接合剤系の接合剤成分としてロジンのシリルエステルを添加する段階であることを特徴とする方法が提供される。

【0020】

本発明は、ロジンの上に遊離のカルボキシル基が存在するためにロジンを含む防汚塗料の性質が不十分であって脆さの大きい樹脂酸 Z n / C u を生成するが、ロジンの遊離のカルボキシル基をシリル基、好ましくはヒドロカルビル基で置換されたシリル基、特にヒドロカルビル基で完全に置換されたシリル基と反応させた後では、予想外にもこの性質は著しく改善されるという認識に基づいている。

【0021】

ロジンという言葉は漠然と使用されている言葉であり、或る種の樹木の表面につくられた切り口からゴム状の浸出物を採取した結果得られる生成物を意味している。或る場合にはロジンはマツ属の植物から得られる生成物として限定的に定義される。ここで使用される総称的な言葉である「ロジン」の中に包含される同様な生成物にはコンゴ・コーパル (Congo copal)、カウリ・コーパル (Kauri copal)、ダマー・ゴム (Damar gum) およびマニラ・ゴム (Manilla gum) が含まれる。ロジンを得る他の方法には、森林を伐採した後マツ属植物の切り株から木材ロジンを溶出させるか、或いはクラフト紙の製造工程の副成物を精製してトール油のロジンを得る方法が

10

20

30

40

50

含まれる。

【0022】

マツに由来するロジンを選ぶことが好ましい。ロジンの主成分（約80%）はアビエチン酸であり、シルビン酸（s y l v i c a c i d）とも呼ばれる（CASの登録番号=514-10-03）。これをロジンの代わりに使用することもできる。

【0023】

本発明におけるロジンのシリルエステルはロジン誘導体のシリルエステルであることもできる。

【0024】

この点に関連して、「ロジン」という言葉はゴム・ロジン；B、C、D、E、F、FF、G、H、I、J、K、L、M、N、W-G、W-W級（ASTM D509規格に定義）の木材ロジン；未加工ロジン；ハード・ロジン（hard rosin）；黄色ディップ・ロジン（yellow dip rosin）；NF木材ロジン；トール油ロジン；或いはコロフォニーまたはコロフォニウム；並びに天然ロジンの品質をもつ任意の单一成分、例えばアビエチン酸、アビエチニン酸、シルビン酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、レボピマル酸、イソピマル酸、サンダラコピマル酸、パルストル酸、デクストロピマル酸、イソデクストロピマル酸、デクストロピマリナール、イソデクストロピマリナール、キサントペロール、タタロール、ポドカルピン酸、フィロクラデン、スギオール、フェルギノール、ヒモキオール、マノオール、マノイルオキシド、ケトマノイルオキシド、カチビニン酸、エペルアニン酸、およびアビエチン酸のジテルペン骨格をベースにしたすべての他のロジン成分；並びに、シリル化（必要に応じ酸化を経て）のために少なくとも1個のカルボキシル基をもっているこれらの混合物を含むものとする。「ロジン」という言葉は上記化学種の任意の混合物および任意の化学種自身を指すことができるこ¹⁰とを了解されたい。

10

【0025】

この点に関連して「ロジン誘導体」という言葉はシリル化のために1分子当たり少なくとも1個のカルボキシル基が残るような種々の化学反応または化学過程に従って変性または誘導されたすべての型のロジン（上記に定義したような）を意味するものとする。機械的性質および／または自己研磨性の制御の改善に関連して優れた塗料成分の性質をもつロジン誘導体を得るには幾つかの方法が期待される。

20

【0026】

次のものを例として挙げることができる：

A. 不飽和酸（例えばアクリル酸、マレイン酸またはフマル酸）およびジ酸のモノエステルとロジンとの付加物。

30

【0027】

B. ロジン自身の付加物（二量体化されたロジン、オリゴマー化されたまたは重合したロジン）。

【0028】

C. 水素化されたまたは部分的に水素化されたロジン。

【0029】

D. 不均化した（d i s m u t a t i o n）または不均化反応したロジン。

40

【0030】

ロジンおよびロジン誘導体に関するもっと広範な説明は特許文献4に記載されている。この特許はシリル化のために1分子当たり少なくとも1個のカルボキシル基が得られるロジンまたはロジン誘導体の定義に関連する限り、引用により本明細書に包含される。

【0031】

若干のロジンまたはロジン誘導体の市販品の例を表1に掲げる。これらの例の大部分は高い軟化点をもち、従って接着性をもっていない。

【0032】

【表1】

50

表1 市販のロジン誘導体の例

| 説明 | 商品名 | 製造会社 | 酸価 | 軟化点(°C)† |
|--------------|-------------|----------|-----|----------|
| ホルトガル・コム・ロジン | (rosin) | Demonchi | 170 | 70 |
| 水素化されたロジン | Foral AX-E | Hercules | 170 | 80 |
| 二量化されたロジン | Dymerex | Hercules | 145 | 150 |
| 部分的に重合したロジン | Poly-Pale | Hercules | 140 | 102 |
| 酸で変性したエステル | B106 | Hercules | 200 | 183 |
| マレイン酸無水物エステル | K1614 | Lawter | 200 | 160 |
| フマル酸化されたエステル | Ennesin FM6 | Lawter | 305 | 140 |

#ASTM-E28によるリンクおよびホールの方法による。

10

20

【0033】

カルボン酸基と置換基をもったシリル基との反応は当業界において公知である。例えば
 · The Analyst誌、第103巻、n^o 1224、193~222頁（1978年3月）のJ. D. Nicholsonの論文、
 · Synthesis誌、817~845頁（1985年9月）のM. Lalonde、T. H. Chanの論文参照。これらの文献はカルボン酸基のシリル化に関する限り引用により本明細書に包含される。

【0034】

ロジンのトリメチルシリルエステル（CASの登録番号=21414-50-6）の製造法およびガスクロマトグラフは報告されている（J. Gas Chromatogr. 誌、1968年、第6巻（3）、158~160頁）。

30

【0035】

シリル化剤の例は下記のような塩化トリ有機シリルおよび水素化トリ有機シリル、並びにヘキサ有機ジシロキサンおよびジシラザンである：

R₁ R₂ R₃ Si-X、ここでX=HまたはCl

R₁ R₂ R₃ Si-X-SiR₄ R₅ R₆、ここでX=OまたはNH

本発明に従えば、シリル基は置換基をもっていることももっていないこともできる。適当なシリルの置換基は1個またはそれ以上のアルキル、アラルキルまたはアリール基であり、これらは同一または相異なることができ、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチルおよびフェニルを含んでいる。異なった置換基をもつシリル化剤の例は塩化ジメチルt-ブチルシリルである。好適な置換基はメチルおよびエチルであり、さらに好適な置換基はメチルである。

40

【0036】

本明細書において使用される「アルキル」という言葉は、直鎖の、分岐したまたは環式の部分またはそれらの組み合わせを含む炭素数が1~20、好ましくは1~10、さらに好ましくは1~8、もっと好ましくは1~6、それ以上に好ましくは1~4の飽和炭化水素基に関連している。このような基の例にはメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、シクロヘキシル、3-メチルペンチル、オクチル等が含まれる

50

。

【0037】

本明細書において使用される「アリール」という言葉は、芳香族炭化水素から1個の水素を取り去って誘導される有機基に関する言葉であり、各環の原子数が最高7の任意の単環式または二環式炭素環を含み、ここで少なくとも1個の環は芳香環である。このような基は随时アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシまたはアミノ基から独立に選ばれる1個またはそれ以上の置換基で置換されていることができる。アリール基の例にはフェニル、p-トリル、4-メトキシフェニル、4-(t-ブトキシ)フェニル、3-メチル-4-メトキシフェニル、4-フルオロフェニル、4-クロロフェニル、3-ニトロフェニル、3-アミノフェニル、3-アセトアミドフェニル、4-アセトアミドフェニル、2-メチル-3-アセトアミドフェニル、2-メチル-3-アミノフェニル、3-メチル-4-アミノフェニル、2-アミノ-3-メチルフェニル、2,4-ジメチル-3-アミノフェニル、4-ヒドロキシフェニル、3-メチル-4-ヒドロキシフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、3-アミノ-1-ナフチル、2-メチル-3-アミノ-1-ナフチル、6-アミノ-2-ナフチル、4,6-ジメトキシ-2-ナフチル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニル、フェナントリル、アントリル、またはアセナフチル等が含まれる。

10

【0038】

本明細書において使用される「アラルキル」という言葉は式アルキルアリールの基に関する言葉であり、ここでアルキルおよびアリールは上記に定義したのと同じ意味をもっている。アラルキル基の例にはベンジル、フェネチル、ジベンジルメチル、メチルフェニルメチル、3-(2-ナフチル)-ブチル等が含まれる。

20

【0039】

他の好適な具体化例に従えば、ジー、トリー、テトラ官能性をもったシリル化剤およびその混合物、例えば二塩化ジメチルシリル、三塩化エチルシリルおよびテトラクロロシランを用いてそれぞれ二樹脂酸ジアルキルシリル、三樹脂酸アルキルシリル、四樹脂酸シリルおよびそれらの混合物をつくることもできる。

【0040】

本発明の一つの目的は、塗料組成物又は塗料、好ましくは防汚塗料の中で接合剤系の接合剤成分としてロジンのシリルエステルを使用することであり、この際ロジンのシリルエステルは接合剤系組成物の全重量に関して5~100重量%の量で存在している。

30

【0041】

一具体化例に従えば、ロジンのシリルエステルは接合剤系組成物の全重量に関し5~25重量%の量である。

【0042】

他の具体化例に従えば、ロジンのシリルエステルは接合剤系組成物の全重量に関し35~65重量%の量である。

【0043】

さらに他の具体化例に従えば、ロジンのシリルエステルは接合剤系組成物の全重量に関し100重量%の量である。

40

【0044】

驚くべきことに本発明においては、ロジン化合物の酸官能基が完全にシリルエステルに変わると、該シリルエステルによって得られる塗料の調合物、製造法および安定性に対し多くの利点が得られることが見出だされた。即ち：

- ・ 酸化亜鉛および酸化第一銅のような反応性顔料に対して不活性である。ロジン化合物を含む自己研磨性をもった防汚塗料は、その遊離の酸官能基を介して実際には防汚塗料の中に常に存在する反応性の顔料、例えば酸化亜鉛または酸化第一銅と反応し、対応する塩、例えば樹脂酸亜鉛または樹脂酸第一銅を生じることは良く知られている。樹脂酸の金属塩は海水中に殆ど溶解せず、接着性およびフィルム生成性が悪いという欠点をもっている。

50

【0045】

・ 殺生物剤に対して不活性である。ロジンをベースにした組成物の中に例えば亜鉛／銅ピリチオンを使用した場合通常起こるゲル化の危険はもはや存在しない。亜鉛ピリチオンは防汚塗料に使用されている近代的な殺生物剤の一つであるが、カルボン酸基および／またはカルボン酸基の金属塩の存在下においては不安定であるという欠点をもっていることは良く知られている。従ってロジンをベースにした塗料の中ではこの殺生物剤は例えば特別な注意をせずに使用することはできない。何故ならば、これらの塗料は常に或る程度カルボン酸基を含み、それによって塗料の不可逆的なゲル化を生じるからである。

【0046】

・ 水（新鮮な水または海水）の中における溶解および侵食の過程に対して感度が高い。

10

【0047】

・ 脆さが少ない：換言すれば、関与する樹脂酸種の対応する金属塩よりもガラス転移温度（T_g）および軟化点が低い。

【0048】

実際に、ロジン化合物と酸化亜鉛または酸化第一銅との反応は軟化点並びにT_gを上昇させる効果があり、例えば軟化点はロジンに対する70℃から樹脂酸亜鉛に対する160℃に上昇する。これとは対照的に、ロジン化合物の酸官能基を本発明に従ってシリル基と反応させた場合、このような上昇は殆ど起こらない（例えば実施例1においてT_gの値はロジンに対する52℃から樹脂酸トリメチルシリルに対する62℃に上昇するだけである）。

20

【0049】

加水分解可能なロジンのシリルエステルは単独で、或いは好ましくは防汚塗料配合物の中に通常存在する他の接合剤と組み合わせて使用して接合剤系をつくることができる。他の接合剤が存在する場合、それらの量は接合剤系組成物の全重量に関して0ないし最高95重量%の量である。

【0050】

しかし、本発明のロジンのシリルエステルは非防塗料組成物において使用することができる。その自己研磨効果を例えば「落書き防止用」塗料組成物のような他の組成物に使用することができる。

【0051】

30

他の接合剤の例は次の通り：

- ・ Ca、CuまたはZnの樹脂酸塩
- ・ Ca、CuまたはZnのナフテン酸塩
- ・ Laroflex MP (BASF製の市販品) のようなビニル製品
- ・ Neocryl B725 (Avecia製の市販品) のようなアクリレート
- ・ アクリル酸Cu/Zn/Ca、例えば特許文献5、EP 982324号 (Kansai) 記載のもの、またはポリエステル、例えばEP 1033392号 (Kansai) 記載のもの。

【0052】

・ トリ有機シリル（メタ）アクリレート共重合体、例えばEP 131626号 (M&T)、US 4593055号 (M&T)、EP 775773号 (Chugoku)、特許文献13 (NOF)、US 5436284号 (NOF)、特許文献16および特許文献17 (SIGMA COATINGS) 記載のもの。

40

【0053】

・ 親水性の（メタ）アクリレート、例えばFR 2 557 585号 (Jotun)、特許文献3およびEP 289441号 (SIGMA COATINGS) 記載のもの。例えば特許文献3およびEP 289441号記載のような親水性のアクリル樹脂とロジンのシリルエステルとの配合物は樹脂酸亜鉛との配合物に比べて改善された性質をもっていることが観測されている。このフィルムは可撓性が高く、良好な接着性をもち、pH 12において加水分解で誘起される侵食過程を示すが、新鮮な水および海水の条件（それ

50

ぞれ pH 7 および 8) で浸漬した場合は欠陥を示さない。

【0054】

また本発明によれば成分として 1 種またはそれ以上の防汚剤を含む防汚塗料が提供される。

【0055】

本発明に対して本質的なことではないが、防汚剤は本発明の被覆組成物の中で一成分として使用することができ、1 種またはそれ以上の任意の一般に公知の防汚剤であることができる。公知の防汚剤は無機化合物、金属含有有機化合物、および金属を含まない有機化合物に大別される。

【0056】

無機化合物の例には銅化合物（例えば硫酸銅、銅粉末、チオシアノ酸第一銅、炭酸銅、塩化銅、および伝統的に好適な酸化第一銅）、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、硫酸ニッケル、および銅ニッケル合金が含まれる。

【0057】

金属含有有機化合物の例には、有機銅化合物、有機ニッケル化合物および有機亜鉛化合物が含まれる。マンガンエチレンビスジチオカルバメート (m a n e b)、プロピネブ (p r o p i n e b) 等も使用できる。有機銅化合物の例には銅ノニルフェノールースルフォネート、銅ビス(エチレンジアミン)ビス(ドデシルベンゼンズルフォネート)、酢酸銅、ナフテン酸銅、銅ピリチオンおよび銅ビス(ペンタクロロフェノレート)が含まれる。有機ニッケル化合物の例には酢酸ニッケルおよびジメチルジチオカルバミン酸ニッケルが含まれる。有機亜鉛化合物の例には酢酸亜鉛、カルバミン酸亜鉛、ビス(ジメチルカルバモイル)亜鉛エチレンービス(ジチオカルバメート)、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、亜鉛ピリチオンおよび亜鉛エチレンビス(ジチオカルバメート)が含まれる。混合金属含有有機化合物の例としては、亜鉛塩と錯化した(重合)マンガンエチレンビスジチオカルバメート (m a n c o z e b) を挙げることができる。

【0058】

金属を含まない有機化合物の例にはN-トリハロメチルチオフタルイミド、トリハロメチルチオスルファミド、ジチオカルバミン酸、N-アリールマレイミド、3-(置換アミノ)-1,3-チアゾリジン-2,4-ジオン、ジチオシアノ化合物、トリアジン化合物、オキサチアジンおよびその他が含まれる。

【0059】

N-トリハロメチルチオフタルイミドの例にはN-トリクロロメチルチオフタルイミドおよびN-フルオロジクロロメチルチオフタルイミドが含まれる。

【0060】

ジチオカルバミン酸の例にはビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド、N-メチルジチオカルバミン酸アンモニウムおよびアンモニウムエチレンビス(ジチオカルバメート)が含まれる。

【0061】

トリハロメチルチオスルファミドの例にはN-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N',N'-ジメチル-N-フェニルスルファミドおよびN-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N',N'-ジメチル-N-(4-メチルフェニル)スルファミドが含まれる。

【0062】

N-アリールマレイミドの例にはN-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、N-4-トリルマレイミド、N-3-クロロフェニルマレイミド、N-(4-n-ブチルフェニル)マレイミド、N-(アニリノフェニル)マレイミドおよびN-(2,3-キシリル)マレイミドが含まれる。

【0063】

3-(置換アミノ)-1,3-チアゾリジン-2,4-ジオンの例には2-(チオシアノメチルチオ)-ベンゾチアゾール、3-ベンジリデンアミノ-1,3-チアゾリジン-2,4-ジオン、3-(4-メチルベンジリデンアミノ)-1,3-チアゾリジン-2,4-

10

20

30

40

50

ージオン、3-(2-ヒドロキシベンジデンアミノ)-1,3-チアゾリジン-2,4-ジオン、3-(4-ジメチルアミノベンジリデンアミノ)-1,3-チアゾリジン-2,4-ジオンおよび3-(2,4-ジクロロベンジリデンアミノ)-1,3-チアゾリジン-2,4-ジオンが含まれる。

【0064】

ジチオシアノ化合物の例にはジチオシアノメタン、ジチオシアノエタン、および2,5-ジチオシアノチオフェンが含まれる。

【0065】

トリアジン化合物の例には2-メチルチオ-4-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジンが含まれる。

10

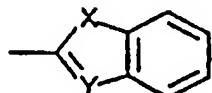
【0066】

オキサチアジンの例には1,4,2-オキサチアジンおよびそのモノーおよびジーオキシド、例えばPCT特許国際公開第98/05719号パンフレット記載のもの；(a)フェニル；ヒドロキシル、ハロ、C1~12アルキル、C5~6シクロアルキル、トリハロメチル、フェニル、C1~C5アルコキシ、C1~5アルキルチオ、テトラヒドロピラニロキシ、フェノキシ、C1~4アルキルカルボニル、フェニルカルボニル、C1~C4~アルキルスルフィニル、カルボキシまたはそのアルカリ金属塩、C1~C4アルコキシカルボニル、C1~C4アルキルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、トリルアミノカルボニル、モルフォリノカルボニル、アミノ、ニトロ、シアノ、ジオキソラニルまたはC1~C4-アルコキシイミノメチルから独立に選ばれる置換基を1~3個置換したフェニル；ナフチル；ピリジニル；チエニル；フラニル；またはC1~4アルキル、C1~4アルコキシ、C1~4アルキルチオ、ハロ、シアノ、フォルミル、アセチル、ベンゾイル、ニトロ、C1~4アルキルオキシカルボニル、フェニル、フェニルアミノカルボニル、およびC1~4アルキルオキシイミノメチルから独立に選ばれる置換基を1~3個置換したチエニルまたはフラニル；或いは(b)一般式

20

【0067】

【化1】



30

【0068】

但し式中Xは酸素または硫黄；Yは窒素、CHまたはC(C1~4アルコキシ)であり、該C6環は1個のC1~4アルキル置換基をもつことができ、C1~4アルキルまたはベンジルから選ばれる第2の置換基が随时5-または6一位に存在することができる、で表わされる1個の置換基を3一位に有する1,4,2-オキサチアジンのモノーおよびジーオキシドが含まれる。

【0069】

金属を含まない有機化合物の他の例には、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、N,N-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)-スルファミド、テトラメチルチウラムジスルフィド、カルバミン酸3-ヨード-2-プロピニルブチル、2-(メトキシカルボニルアミノ)ベンズイミダゾール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン、ジヨードメチル-p-トリルスルfonyl、フェニル(ビスピリジン)ビスマスジクロリド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、ジヒドロアビエチルアミン、N-メチロールフルムアミド、およびピリジントリフェニルボランが含まれる。

40

【0070】

一好適具体化例に従えば、WO-A-9505739号記載のオキサチアジンを防汚剤として使用すると、塗料の自己研磨性が増加するという付加的な利点(EPA-8234

50

62号に記載)が得られる。

【0071】

汚れを生じる生物の中で、フジツボは大部分の殺生物剤に対して抵抗性をもっているから最も厄介である。従って塗料組成物は好ましくは少なくとも1種の殺フジツボ剤、例えば酸化第一銅またはチオシアノ酸第一銅を少なくとも効果的な量で含んでいかなければならない。好適な殺フジツボ剤はEP-A-831134号に記載されている。EP-A-831134号には、5一位に、また随時1一位に置換基をもち、2-および3一位にはフッ素、塩素および臭素から成る群から独立に選ばれるハロゲンが置換され、5一位における置換基はC1~8アルキル、C1~8モノハロゲノアルキル、C5~6シクロアルキル、C5~6モノハロゲノシクロアルキル、ベンジル、フェニル、モノ-およびジ-ハロゲノベンジル、モノ-およびジ-ハロゲノフェニル、モノ-およびジ-C1~4アルキルベンジル、モノ-およびジ-C1~4アルキルフェニル、モノハロゲノモノ-C1~4アルキルベンジル、およびモノハロゲノモノ-C1~4-アルキルフェニルから成る群から選ばれ、5一位の置換基上のハロゲンは塩素および臭素から成る群から選ばれ、1一位に随時存在する置換基はC1~4アルキル、およびC1~4アルコキシ-C1~4アルキルから選ばれる、少なくとも1種の2-トリハロゲノメチル-3-ハロゲノ-4-シアノピロール誘導体を乾燥組成物の全量に関して0.5~9.9重量%の量で用いることが記載されている。

10

【0072】

このような防汚剤から選ばれた1種またはそれ以上の防汚剤が本発明において使用される。防汚剤は、被覆組成物の固体分含量の中での割合が通常0.1~90重量%、好ましくは0.1~80重量%、さらに好ましくは1~60重量%になるような量で使用される。防汚剤の量が少なすぎると防汚効果を生じない。他方多すぎると亀裂および剥離のような欠陥ができ易く従って結果として防汚効果が少ない被覆フィルムが生じる。

20

【0073】

塗料はさらに顔料(または充填剤)、溶媒および添加剤を含んでいきことができる。

【0074】

塗料組成物は、「活性」な顔料、即ち僅かに海水に溶解する顔料を1種またはそれ以上含むことができる。これらの顔料は、顔料粒子が塗料の表面に留まらない程度の溶解度を海水に対してもっている。これらの顔料は、塗料フィルムに対して相対的に動く海水によって全体的な滑らかさが誘起され、局所的な侵食を最低限度に抑制し、塗料を塗布する際に生じる異常な突起(excrecence)を選択的に除去する効果をもっている。僅かな可溶性をもった顔料は従来から長期間に亘って自己研磨性の防汚塗料に使用されてきた。典型的な例はチオシアノ酸第一銅、酸化第一銅、酸化亜鉛、酢酸メタ砒酸第二銅、クロム酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチレンビス(ジチオカルバミン酸)亜鉛、およびジエチルジチオカルバミン酸亜鉛である。僅かな溶解度をもった好適な顔料は酸化亜鉛、酸化第一銅、およびチオシアノ酸第一銅である。僅かな溶解度をもった顔料の混合物、例えば塗料の緩慢な溶解を誘起するのに最も効果がある酸化亜鉛を、効果の大きい殺海洋生物剤である酸化第一銅、チオシアノ酸第一銅、ジメチルまたはジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、或いはエチレンビス(ジチオカルバミン酸)亜鉛と混合することができる。最も好適なものは酸化亜鉛と酸化第一銅またはチオシアノ酸第一銅との混合物である。

30

【0075】

塗料組成物は、海水に対する溶解度が極めて少ない顔料、例えば二酸化チタン、タルクまたは酸化第二鉄を1種またはそれ以上含んでいきができる。このような溶解度が極めて小さい顔料は塗料の全顔料成分の最高40重量%で使用することができる。溶解度が極めて小さい顔料は塗料の侵食を遅延させる効果をもっている。

40

【0076】

塗料組成物は、塗料に色を賦与する顔料または染料、例えば二酸化チタン、酸化第一銅または酸化第鉄を1種またはそれ以上含んでいきができる。

50

【0077】

重合体に対する顔料の割合は、乾燥した塗膜の中で好ましくは顔料の容積濃度が少なくとも25%、さらに好ましくは少なくとも35%になるような割合である。顔料の濃度の上限は臨界的な顔料容積濃度である。顔料の容積濃度が最高約50%の塗料は海洋における用途に非常に効果的であることが見出された。

【0078】

有機溶媒の例には芳香族炭化水素、例えばキシレンおよびトルエン；脂肪族炭化水素、例えばヘキサンおよびヘプタン；エステル、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル；アミド、例えばN-メチルピロリドンおよびN,N-ジメチルフォルムアミド；アルコール、例えばイソプロピルアルコールおよびブチルアルコール；エーテル、例えばジオキサン、THFおよびジエチルエーテル；およびケトン、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびメチルイソアミルケトンが含まれる。これらの溶媒は単独で或いは組み合わせて使用することができる。10

【0079】

溶媒は所望の粘度を得るために使用される。海での用途では、粘度は船体に塗布する場合に期待される操作温度において好ましくは5~50dPa.s、さらに好ましくは10~20dPa.s、最も好ましくは約15dPa.sになるように選ばれる。海での用途（新鮮な水または海水）においては、溶媒の種類は明らかに、所望の乾燥時間を考慮して、船体に塗布する際に期待される操作温度に合わせて選ばれる。20

【0080】

このようにしてつくられた本発明の被覆組成物に随時添加剤成分を混入することができる。添加剤成分の例には脱湿剤、および被覆組成物中において垂れ防止剤、フランディング防止剤（anti-flooding agent）、チキソトロピー剤および沈降防止剤、安定剤および発泡防止剤として通常用いられる添加剤がある。30

【実施例】

【0081】

以下の本発明を限定しない実施例により本発明を例示する。さらにこれらの実施例に使用した測定法を説明する。

実施例1

樹脂酸トリメチルシリルの合成

420gのポルトガル・ゴム・ロジンを2Lの四ッ首フラスコの中に入れ、窒素下に保持する。このフラスコの4個の首に攪拌装置、還流冷却器、反応温度制御用の温度計、および反応原料添加装置を取り付ける。ゴム・ロジンをキシレン218gおよびトルエン850gの溶媒混合物中に溶解した。次に128gのトリエチルアミンを激しく攪拌しながら5分間に亘って注意して加えた。その結果フラスコの内容物の温度は10°Cだけ上昇した。トリエチルアミンを添加した後、138gの塩化トリメチルシリルを激しく攪拌しながらゆっくりと加えた。40

【0082】

瞬間に白色の塩が生じ、発熱反応の結果内容物の温度は50°Cに上昇した。この反応混合物を温度50°Cに5時間保持した。次いで加熱および攪拌を止めた。翌日濾過してトルエン溶媒を蒸発させることにより生じた樹脂酸トリメチルシリルを精製した。収率は褐色の溶液530g（約78%）であり、これは固体分が75重量%、粘度は3dPa.sであった。この接合剤は非常に可撓性があり、ガラスおよびエポキシ下塗剤の上で良好な接着性をもち、pH12のアルカリ性溶液に浸漬すると数分以内で加水分解を示した。このことは、かたく脆いフィルムを生じ、ガラス上での接着性は中程度であり、pHが最高13に至るまで加水分解の挙動を示さない樹脂酸亜鉛の場合とは対照的であった。この接合剤のTgは62°Cであった。

実施例2

二樹脂酸ジメチルシリルの合成

実施例1の合成の場合と同じ装置および方法を使用したが、次の点が異なっていた。50

5 g のポルトガル・ゴム・ロジンを 121 g のキシレンと 500 g のトルエンに溶解した。これに 101 g のトリエチルアミンおよび 64.5 g のジメチルジクロロシランを順次加えた。収率は褐色の溶液 300 g であり、これは固体分が 70 重量%、粘度が 10 dP a. s であった。この接合剤はガラスおよびエポキシ下塗り剤の上で良好な接着性を示した。この接合剤はアルカリによる加水分解に非常に敏感であった。接合剤フィルムは 15 分以内で pH 12 の水の中に完全に溶解した。この接合剤の T_g は 52 °C であった。

【0083】

樹脂酸トリメチルシリルおよび二樹脂酸ジメチルシリルの若干の性質を表 2 に示す。

【0084】

実施例 1 および 2 は、樹脂酸のシリルエステルが例えば樹脂酸亜鉛に比べて迅速にアルカリ性溶液に溶解し、樹脂酸亜鉛よりも脆さが少ないことを示している。

【0085】

【表 2】

表2

| パラメーター | 樹脂酸トリメチルシリル(実施例1) | 二樹脂酸ジメチルシリル(実施例2) | 樹脂酸亜鉛 | ロジン |
|---------------------|-------------------|-------------------|-----------|----------|
| T _g (°C) | 62 | 52 | 160 | 52 |
| 溶解(pH) | 可(pH 12) | 可(pH 12) | 不可(pH 13) | 可(pH 12) |

10

20

【0086】

実施例 3 ~ 6、および対照例 A

塗料調合物

表 3 に組成を重量%で示す幾つかの塗料をつくった。

【0087】

【表 3】

30

表3. 塗料の組成

| | 実施例--> | 3 | 4 | 5 | 6 | A |
|----------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 成分 | 説明 | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% |
| 樹脂酸トリメチルシリル | キシレン中75重量%(実施例1) | 24.1 | | | | |
| 二樹脂酸ジメチルシリル | キシレン中70重量%(実施例2) | | 27.5 | 12.5 | 2.5 | |
| 50MA/25VP/25BA | | | | 17.4 | | 17.4 |
| 樹脂酸亜鉛 | エルカシット(Erkacit)250 | | | | 10.9 | 8.7 |
| Laroflex MP 45 | 塩化ビニル(BASF) | | | | 4.9 | |
| チキソロビー剤 | | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 酸化第一銅 | | 40.2 | 42.1 | 38.4 | 38.4 | 38.5 |
| 酸化亜鉛 | | 15.0 | 7.9 | 14.3 | 14.3 | 14.4 |
| 酸化鉄 | | 6.7 | 7.0 | 6.4 | 6.4 | 6.4 |
| 亜鉛ピリオド | 亜鉛オマジン(Omadine(Arch)) | | 2.8 | | | |
| キシレン | | 12.6 | 11.2 | 9.7 | 21.3 | 13.3 |
| 合計 | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

10

20

【0088】

実施例5および対照例Aにおいては、単量体の重量%がアクリル酸メチル50%、ビニルピロリドン25%、アクリル酸ブチル25%のE P - A - 5 2 6 4 4 1号実施例1による樹脂50MA/25VP/25BAの溶液(キシレン中50重量%)を用いた。対照例Aにおいては樹脂酸亜鉛を用いた。

【0089】

幾つかの塗料組成物中に使用された接合剤系の全重量に関するロジンのシリルエステルの重量割合を表4に示す。

30

【0090】

【表4】

表4

| | 3 | 4 | 5 | 6 | A |
|-------------|-----|-----|------|-----|-----|
| 成分 | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% |
| 樹脂酸トリメチルシリル | 100 | | | | - |
| 二樹脂酸ジメチルシリル | | 100 | 50.1 | 10 | - |

40

【0091】

塗料の性質を表5に示す。

【0092】

【表5】

表5: 塗料の性質

| 性質 | 単位(パラメーター) | 3 | 4 | 5 | 6 | A |
|-------------|--------------------|----|----|----|----|------|
| 粘度 | dPa.s | 12 | 15 | 13 | 15 | 11 |
| 缶安定性 | (3ヶ月; 20 °C) | ok | ok | ok | ok | ok |
| 侵食速度 | μm/月 (12ヶ月の平均値) | 7 | 12 | 5 | 4 | 3 |
| 汚れ速度(1シーズン) | % (汚れの区域) | 0 | 0 | 0 | 3% | 10 % |

10

【0093】

どの塗料調合物も 20 °C で 3 ヶ月貯蔵した後に著しい粘度の上昇を示さなかった。防汚活性および侵食速度に関して塗料を試験した。本発明による塗料は優れた防汚活性および自己研磨性を示した。本発明の塗料を被覆したパネルには雑草または動物による著しい汚れは観察されず、藻類によるヘドロも実際的に存在しなかった。

【0094】

20

上記実施例に使用した測定方法は次の通りである：

固体分含量の決定

固体分含量は 120 °C で 1 時間試料を加熱する前および加熱した後において秤量することによって決定した。 [標準試験法 ISO 3233 / ASTM 2697 / DIN 53219]。

【0095】

粘度の測定

接合剤溶液および塗料の粘度は 25 °C において Brookfield 法 [ASTM 試験法 D 2196-86] を用いて決定した。塗料の粘度はキシレンを用いて 10 ~ 20 dPa.s の範囲に調節した。 Haake VT 181 (本体 E 30 または 100) の粘度計を用い標準条件で粘度を測定した。

30

【0096】

接合剤の加水分解性の評価

ドローダウン (draw-down、垂れ下がり) をアルカリ溶液 (NaOH, pH 12.0 ~ 13.4) 中に浸漬することによって加水分解性の評価を行った。フィルム (50 ~ 100 μm) が 1 時間以内に加水分解または完全に溶解できた場合、当該 pH 値において「可」と報告される。

【0097】

軟化点の測定

ASTM-E28 によるリングとボールの方法を使用した。

40

【0098】

接合剤の Tg の決定

実際に決定を行うための試料は、ガラス上に樹脂のドローダウンをつくり 120 °C において 16 時間乾燥させることによって得た。その後で ASTM 3418 に従い TA instruments 社の示差熱走査装置、DSC10 を用いて測定を行った。

【0099】

塗料の研磨性の評価

侵食速度は全試験期間に亘って得られる 1 ヶ月当たりのフィルムの厚さの平均的な減少値である (μm/月で表わす)。直径 20 cm のステンレス鋼の円板を標準的な耐食系 (300 μm の厚さの乾燥フィルム) で保護した。試験すべき自己研磨性の塗料の二つの層を

50

被覆し、全体の厚さが200～300μmの乾燥フィルムをつくった。20℃の一定温度において絶えず天然の海水を入れ替えながら試験を行った。円板を1000rpmで回転させた。これは中心から9cmの所における速度が約34km／時間(18ノット)に相当する。1ヶ月の間隔で2回、塗料を1日乾燥した後に乾燥したフィルムの全体の厚さを決定した。厚さは円板の中心からそれぞれ9cmの所にある幾つかの固定点で測定を行った。

【0100】

塗料の防汚活性の評価

防汚活性は、調合した塗料をビニル樹脂／タール耐食性塗料の上で板に被覆し、この板をパネルの上に取り付け、活性季節の間(3月→10月)筏からこのパネルを南オランダのはずれの河口の中に浸漬することによって試験した。また各試験には無毒の対照品で被覆した板に対する試験も含まれていた(これは4週間以内で海藻および或る種の動物性の生物によって著しく汚された)。汚れ速度は汚れで覆われた区域を示すことによって報告される。

10

【0101】

本明細書の読者は、本出願と関連して本明細書と共に或いは本明細書以前に提出され、本明細書と共に公的な審査のために公開されたたすべての論文および文書に注目されたい。このような論文および文書のすべての内容は引用により本明細書に含まれるものとする。

【0102】

本明細書(添付された特許請求の範囲、要約および図面を含む)に開示されたすべての特徴および/またはここで開示された任意の方法または工程のすべての段階は、このような特徴および/または段階の少なくとも幾つかが互いに排他的な組み合わせである場合を除き、任意の組み合わせで組み合わせることができる。

20

【0103】

本明細書(添付された特許請求の範囲、要約および図面を含む)に開示された各特徴は、特記しない限り同一の、均等な或いは類似した目的のために使用される代替的な特徴によって置き換えることができる。即ち、特記しない限り、これらの記述された各特徴は一連の総括的な均等なまたは類似した特徴の一例に過ぎない。本発明は上記の具体化例の詳細点に制限されるものではない。本発明は本明細書(添付された特許請求の範囲、要約および図面を含む)に開示された任意の新規の特徴或いは新規の組み合わせに対して、或いは上記の方法または工程の段階の新規のものまたは新規の組み合わせに対しても拡張される。

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/037999 A1

(51) International Patent Classification*: C09D 5/16 (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EL, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SR, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Publication Language: English (84) Designated States (regional): ARHPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TZ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, MU, SN, TD, TG).

(30) Priority Date: 01/20/14 (14.1.2001) EP
30 October 2001 (30.10.2001)

(71) Applicant (for all designated States except US): SIGMA COATINGS B.V. [NL/NL]; Amsterdamseweg 14, NL-1422 Lithoorn (NL).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): GILLARD, Michel [BE/BE]; Rue J. Froissart, 6/102, B-1348 Louvain-la-Neuve (BL); VOS, Marcel [NL/NL]; Rue de Cheval Godet, 78, B-1400 Nivelles (BE).

(74) Agent: NEILL, Alastair et al; Appleyard Lee, 15 Clare Road, Halifax, HX1 2HY (GB).

Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/037999 A1

(54) Title: PAINT COMPOSITIONS COMPRISING ESTERS OF ROSIN AND PROCESS OF PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract: A paint composition comprising silylesters of rosin. Silylesters of rosin are used in self-polishing antifouling paints alone or in combination with other binder components. A process is also defined for the addition of silyl esters to paint compositions.

WO 03/037999

PCT/EP02/11957

1

Paint Compositions Comprising Esters of Rosin and process of
production thereof

5 The present invention relates to paint compositions, more particularly, it relates to the use of silyesters as binder in self-polishing antifouling paints.

10 Many existing antifouling paints used for ships to prevent barnacles and other marine life from attaching to the ships' hulls work by slowly leaching metallic compounds into the sea. But studies have shown that these compounds persist in the water, killing sea life, harming the environment and possibly entering the food chain. One of the most effective types of antifouling paint, developed in the 1960s, contains the organotin tributyltin (TBT), which has been proven to cause deformations in oysters and sex changes in whelks.

15 The International Maritime Organization (IMO), a unit of the United Nations, adopted on 5 October 2001 an International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems at the end of a five-day Diplomatic Conference held in London.

20 The proposed antifouling convention comes in response to Assembly resolution A.895 (21) Antifouling systems used on ships, adopted by IMO in November 1999, which called on IMO's Marine Environment Protection Committee (MEPC) to develop an instrument, legally binding throughout 25 the world, to address the harmful effects of antifouling systems used on ships).

The resolution calls for a global prohibition on the application of organotin compounds which act as biocides in antifouling systems on ships by 1 30 January 2003, and a complete prohibition on the presence of organotin compounds which act as biocides in antifouling systems on ships by 1 January 2008.

CONFIRMATION COPY

5 The harmful environmental effects of organotin compounds were recognized by IMO in 1990, when the MEPC adopted a resolution which recommended that Governments adopt measures to eliminate the use of antifouling paint containing TBT on non-aluminium hulled vessels of less than 25 meters in length and eliminate the use of antifouling paints with a leaching rate of more than 4 micrograms of TBT per day. Some countries, such as Japan, have already banned TBT in antifouling paint for most ships.

10 There is therefore a need in the art for improved erodable antifouling paint compositions containing no organotin compound, while retaining the good antifouling and self-polishing properties of the tin-containing antifouling paints of the prior art.

15 Tin-free systems are well known in the art:

- Antifouling paints containing rosin and similarly soluble salts thereof have existed for many years. Rosin is slightly soluble in seawater (8.6×10^{-5} mol/L at pH = 8.1). Due to its low molecular weight, rosin is blended with another binder to provide an appropriate film-forming performance.

20 - Paints based on a combination of wood rosin with copper- or zinc-pyridine have been found to thicken or gel unacceptably within a few days. US 5,112,397 (Olin Corp.) discloses paints containing an amine compound or esterified wood rosin to impart desired gelation-inhibition.

25 - EP 289481 and EP 526441 (Sigma Coatings), WO 9744401 (Hempel's) disclose systems based on rosin in combination with a film forming binder. However, the coatings produced in accordance with these specifications suffer from the technical problem that their coatings are nowadays classified as "abhesive" since the erosion is not based on a real chemical hydrolysis but rather on a complex process which weakens the surface layer by a combination of dissolving and leaching followed by frictional abrasives

forces leading to higher surface roughness (at micron scale ablative pattern) and an irregular erosion rate of the coating.

s - Systems based on copper (or zinc) acrylates are described in EP 342276
281 (Nippon Paint), GB 2 311 070 (Kansai Paint), US 5 545 823 and US 5 382
281 (Yung Chi Paint). Based on cheap raw materials these tin-free systems
suffer from several drawbacks. Indeed, their production requires a
dedicated equipment and their composition is very difficult to assess by
chemical analysis. Further, the use of copper in antifouling systems will
10 certainly be restricted in the forthcoming years. An example of that trend is
the Dutch ban on the application of copper-containing antifouling paints on
yachts smaller than 25 meters.

15 - Systems based on silyl acrylates were disclosed by M&T (WO 8402915,
EP 00131621), and further developed by Chugoku (EP 775733), Nippon
Oils & Fats (EP 297505, EP 646630, EP 714957, EP 802243) and Sigma
Coatings (WO 0162811 and WO 0162858)

20 It is known in the art that rosin or rosin derivatives may be used in
combination with hydrolysable acrylates in order to improve some of their
properties.

25 EP 530205 (Courtaulds) discloses the use of rosin amine D in combination
with copper acrylates.
WO 0043450 (Akzo Nobel) discloses some advantages of using blends of
rosin (and its derivatives) with zinc/copper acrylates.
EP 1016681 (Chugoku) discloses that the blending of rosin (and its
derivatives) with trialkylsilyl(meth)acrylate co-polymers improve the ability to
erode at static conditions (e.g. during the outfitting period in the building of
30 new ships) and by this having a superior antifouling performance. The
recoatability and the resistance to cracking and detachment were also
claimed to be improved by this blending

EP 802243 (Nippon Oils & Fats) discloses blends of at least one compound selected from rosin, rosin derivatives and rosin metal salts with certain polymers containing organosilyl ester groups as binder in self-polishing antifouling paints, leading to improved properties after long-term immersion.

Nowadays, the ship owners continue to request an excellent performance over increasingly longer periods of time, in order to reduce the frequency of dry-docking the ships to apply a fresh coating on their hulls. There is thus a continuous need in the art for alternative and improved self-polishing antifouling paint compositions.

The Inventor has surprisingly found that the "ablativa" effect of the paints, particularly antifouling paints, based on rosin or rosin metal salts could be largely overcome by using sylesters of rosin (alternatively called silylated resinates or silyl abietates).

Thus the present invention provides paint compositions comprising sylesters of rosin in the binder system. Furthermore, the Invention provides the use in self-polishing antifouling paints of sylesters of rosin as binder component of the binder system.

For the purpose of this specification, the term "binder system" means a composition consisting essentially of sylesters of rosin and optionally other binder components well known by the man skilled in the art.

The present Invention provides also a process for preparing antifouling paints characterised in that one step of the process is the addition of sylesters of rosin as a binder component of the binder system.

The Invention is based on the recognition that the properties of antifouling paints containing rosin were insufficient due to the presence of free carboxylic groups on the rosin forming more brittle Zn/Cn resonates said

properties being unexpectedly found to be greatly improved after reaction of the free carboxylic group of rosin with a silyl group preferably substituted with hydrocarbyl groups specifically fully substituted with hydrocarbyl groups.

5

Rosin is a loosely used term, denoting the result of a harvesting of the gum exudations from surface cuts made in certain species of trees. Rosin is sometimes defined restrictively as the product obtained from pines; similar products comprised in the generic term "rosin" as used herein include Congo copal, Kauri copal, Damar and Manilla gums. Other processes for obtaining rosin include dissolving wood rosin from pine stumps after forests have been felled, or refining a by-product of the kraft paper manufacturing process to produce tall oil rosin.

10

Pine-originating rosin is preferably chosen. The main component (about 80 %) of rosin is abietic acid, also called sylvic acid (CAS RN. = 514-10-03), which could be used instead of rosin.

15

The silyl ester of rosin in this invention can also be a silyl ester of a rosin derivative.

20

In the present context, the term "rosin" is intended to include gum rosin; wood rosin of grades B, C, D, E, F, FF, G, H, I, J, K, L, M, N, W-G, W-W (as defined by the ASTM D509 standard); virgin rosin; hard rosin; yellow dip rosin; NF wood rosin; tall oil rosin; or colophony or colophonium; as well as any of the single constituents of natural rosin qualities, e.g., abietic acid, abietinic acid, sylvic acid, dihydroabietic acid, tetrahydroabietic acid, dehydroabietic acid, neoabietic acid, pimaric acid, laevopimaric acid, isopimaric acid, sandaracopimaric acid, palustric acid, dextro-pimaric acid, 25 isodextro-pimaric acid, dextro-pimarial, isodextro-pimarial, xanthoperol, talarol, podocarpic acid, phyllocladen, sugiol, ferruginol, himokiol, manool, manoyloxide, ketomanoyloxide, cativinic acid, eperuanic acid and all other 30

5 rosin components based on the diterpene skeleton of abietic acid; as well as any mixtures thereof, which have at least one carboxylic acid available for silylation (via oxidation if necessary). It should be understood that the term "rosin" may indicate any mixtures of the chemical species mentioned above as well as any of the chemical species as such.

10 In the present context the term "rosin derivative" is intended to mean all types of rosin (as defined above) modified or derivatised according to various chemical reactions or processes which leave at least one carboxylic acid group per molecule available for silylation. A number of processes are expected to lead to rosin derivatives which have superior paint constituent properties with respect to improvement of the mechanical properties and/or control of the self-polishing properties.

15 As examples, one can cite:

- A. the adducts of unsaturated acids (such as acrylic acid, maleic acid or fumaric acid) and the mono-esters of di-acids with rosin.
- B. adducts of rosin itself (dimerised rosin, oligomerised or polymerised rosin)
- C. hydrogenated or partially hydrogenated rosin
- D. dismutated or disproportionated rosins

20 A more extensive description of rosin and rosin derivatives can be found in WO 9744401 (Hempel's), the contents of which are incorporated herein by reference insofar as they relate to the definition of rosin or rosin derivatives with at least one carboxylic acid group per molecule available for silylation.

25 Commercially available examples of some rosin and rosin derivatives are given in Table 1. Most of these examples have high softening points and have therefore no adhesive properties.

Table 1 : Commercially available examples of rosin derivatives.

| Description | Trade name | Company | Acid number | Softening (°C)¶ |
|------------------------------|-------------|----------|-------------|-----------------|
| Portuguese gum rosin (rosin) | Demonchi | | 170 | 70 |
| Hydrogenated rosin | Foral AX-E | Hercules | 170 | 80 |
| Dimerized rosin | Dymerex | Hercules | 145 | 150 |
| Partially polymerized rosin | Poly-Pale | Hercules | 140 | 102 |
| Acid modified ester | B106 | Hercules | 200 | 183 |
| Maleic anhydride ester | K1614 | Lawter | 200 | 160 |
| Fumarated rosin | Enrosin FM6 | Lawter | 305 | 140 |

#By ring and ball method according to ASTM-E28

The reaction of carboxylic acid groups with substituted silyl groups is well known in the art; see e.g.

J.D. Nicholson in *The Analyst*, vol. 103, n°1224, pp 193-222 (March 1978)

M. Lalonde, T.H. Chan in *Synthesis* pp 817-845 (September 1985) the contents of which insofar as they relate to the silylation of carboxylic acids groups are incorporated herein by reference.

The preparation and gas chromatography of the trimethylsilyl ester of rosin (CAS RN=21414-50-6) was reported (*J. Gas Chromatogr.* 1968, 6 (3) 158 - 160).

Examples of silylating agents are triorganosilyl chlorides and hydrides, and hexaorgano disiloxanes and disilazanes :

R; R₂R₃Si-X with X = H or Cl

R; R₂R₃Si-X-Si R₄R₅R₆ with X = O or NH

20

According to the Invention, the silyl radical may be substituted or unsubstituted. Suitable silyl substituents are one or more alkyl, aralkyl or

aryl radicals, which may be the same or different, including methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, t-butyl and phenyl. An example of a silylating agent with different substituents is dimethyl t-butyl silyl chloride. The preferred substituents are methyl and ethyl, the more preferred substituent being methyl.

5 The term "alkyl", as used herein, relates to saturated hydrocarbon radicals having straight, branched or cyclic moieties or combinations thereof and contains 1 to 20 carbon atoms, preferably 1 to 10 carbon atoms, more preferably 1 to 8 carbon atoms, still more preferably 1 to 6 carbon atoms, yet more preferably 1 to 4 carbon atoms. Examples of such radicals include methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, 2-methylbutyl, pentyl, iso-amyl, hexyl, cyclohexyl, 3-methylpentyl, octyl and the like.

10 15 The term "aryl" as used herein, relates to an organic radical derived from an aromatic hydrocarbon by removal of one hydrogen, and includes any monocyclic or bicyclic carbon ring of up to 7 members in each ring, wherein at least one ring is aromatic. Said radical may be optionally substituted with one or more substituents independently selected from alkyl, alkoxy, halogen, hydroxy or amino radicals. Examples of aryl include phenyl, p-tolyl, 4-methoxyphenyl, 4-(tert-butoxy)phenyl, 3-methyl-4-methoxyphenyl, 4-fluorophenyl, 4-chlorophenyl, 3-nitrophenyl, 3-aminophenyl, 3-acetamidophenyl, 4-acetamidophenyl, 2-methyl-3-acetamidophenyl, 2-methyl-3-aminophenyl, 3-methyl-4-aminophenyl, 2-amino-3-methylphenyl, 2,4-dimethyl-3-aminophenyl, 4-hydroxyphenyl, 3-methyl-4-hydroxyphenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 3-amino-1-naphthyl, 2-methyl-3-amino-1-naphthyl, 6-amino-2-naphthyl, 4,6-dimethoxy-2-naphthyl, tetrahydronaphthyl, indanyl, biphenyl, phenanthryl, anthryl or acenaphthyl and the like.

20 25 30 The term "aralkyl" as used herein, relates to a group of the formula alkyl-aryl, in which alkyl and aryl have the same meaning as defined above.

Examples of aralkyl radicals include benzyl, phenethyl, dibenzylmethyl, methylphenylmethyl, 3-(2-naphthyl)-butyl, and the like.

According to another preferred embodiment, di-, tri-, tetrafunctional silylating agents and mixtures thereof can also be used, for example dimethylsilyl dichloride, ethylsilyl trichloride and tetrachlorosilane, to obtain respectively dialkylsilyl diresinate, alkylsilyl triresinate, silyl tetraresinate and mixtures thereof.

An object of the present invention is a paint composition or the use in paints, preferably antifouling paints of sylesters of rosin as binder component of the binder system wherein the sylesters of rosin are in an amount of from 5 to 100% by weight, based on the total weight of the binder system composition.

According to an embodiment, the sylesters of rosin are in an amount of from 5 to 25% by weight, based on the total weight of the binder system composition.

According to another embodiment, the sylesters of rosin are in an amount of from 35 to 65% by weight, based on the total weight of the binder system composition.

According to yet another embodiment, the sylesters of rosin are in an amount of 100% by weight, based on the total weight of the binder system composition.

The inventor has now surprisingly found that the complete conversion of the acid functionality of rosin compounds into a sylester has many advantages for paint formulation, manufacturing and stability by providing a silyl ester that is :

- Inert to reactive pigments such as zinc oxide and cuprous oxide. It is well known that self-polishing antifouling paints containing rosin compounds react through their free acid functionality with reactive pigments, in practice always present in antifouling paints, such as zinc oxide or cuprous oxide, to form the corresponding salts e.g. zinc resinate or cuprous resinate. The metal salts of resinates have the disadvantage of being hardly soluble in seawater and having poor adhesive and film forming properties.
- Inert to biocides. There is for example no more risk of gelation that usually occurs when zinc/copper pyrithione is used in rosin-based formulations. It is well known that zinc pyrithione is one of the modern biocides used in antifouling paints but that it has the disadvantage of being unstable in the presence of carboxylic acid groups and/or the metal salts of carboxylic acid groups. This biocide can therefore e.g. not without special precautions be used in rosin-based paints because they always do contain carboxylic acid groups to some extent which lead to an irreversible gelation of the paint.
- More sensitive to dissolving and erosion processes in water (fresh water or seawater).
- Less brittle; in other words having a lower glass transition temperature (Tg) and softening point than corresponding metal salts of the resinate species concerned.

Indeed, whilst the reaction of rosin compounds with zinc oxide or cuprous oxide has the effect of increasing the softening point and the Tg as well, e.g. softening point from 70 °C for rosin to 160 °C for zinc resinate. In contrast there is hardly an increase when the acid function of rosin compounds has reacted with a silyl group according to the invention (e.g. Tg values in example 1 of from 52 °C for rosin to only 62 °C for trimethylsilyl resinate).

30

The hydrolysable sylesters of rosin can be used as sole resin or preferably in combination with other binders, to form a binder system, that are

commonly present in antifouling formulations. When other binders are present, those are in an amount of from more than 0 up to 95% by weight, based on the total weight of the binder system composition.

5 However, the silylesters of rosin of the present invention may be used in non-antifouling paint compositions. For example, the self-polishing effect may be used in other compositions such as "anti-graffiti" paint compositions.

Examples of other binders are:

10

- Resinates of Ca, Cu or Zn
- Naphthenates of Ca, Cu, Zn
- Vinyl like Laroflex MP (commercially available from BASF)
- Acrylates like Neocryl B725 (commercially available from Avecia)
- Cu/Zn/Ca acrylates, e.g. as described in EP 342276; EP 982324
(Kansai) or polyesters e.g. as described in EP 1033392 (Kansai).
- Tri-organosilyl(meth)acrylates copolymers as described e.g. in EP 131626 (M&T); US 4593055 (M&T); EP 775773 (Chugoku); EP 646630 (NOF); US 5436284 (NOF); WO 0162811 and WO 0162858 (SIGMA COATINGS).
- 20 • Hydrophilic (meth)acrylates such as e.g. described in FR 2 557 585 (Jotun), EP 528441 and EP 289441 (SIGMA COATINGS). It has been observed that blends of the hydrophilic acrylic resins such as described in EP 526441 and EP 289441 with a silylester of rosin had improved properties over blends with zinc resinate. The film was more flexible, had better adhesive properties and showed a hydrolysis-driven erosion process at pH 12 while not showing defects upon immersion in fresh and sea water conditions (pH 7 and 8 respectively).
- 25 • The present invention also provides for antifouling paints containing as components:

- one or more antifoulants.

Antifoulants although not essential to the present invention may be used as a component in the coating composition of the present invention and may be any of one or more conventionally known antifoulants. The known antifoulants are roughly divided into inorganic compounds, metal-containing organic compounds, and metal-free organic compounds.

Examples of the inorganic compounds include copper compounds (e.g. copper sulphate, copper powder, cuprous thiocyanate, copper carbonate, copper chloride, and the traditionally preferred cuprous oxide), zinc sulphate, zinc oxide, nickel sulphate, and copper nickel alloys.

Examples of the metal-containing organic compounds include organo-copper compounds, organo-nickel compounds, and organo-zinc compounds. Also usable are manganese ethylene bis dithiocarbamate (maneb), propneb, and the like. Examples of the organo-copper compounds include copper nonylphenol-sulphonate, copper bis(ethylenediamine) bis(dodecylbenzenesulphonate), copper acetate, copper napthenate, copper pyrithione and copper bis(pentachlorophenolate). Examples of the organo-nickel compounds include nickel acetate and nickel dimethyl dithiocarbamate. Examples of the organo-zinc compounds include zinc acetate, zinc carbamate, bis(dimethylcarbamoyl) zinc ethylene-bis(dithiocarbamate), zinc dimethyl dithiocarbamate, zinc pyrithione, and zinc ethylene-bis(dithiocarbamate). As an example of mixed metal-containing organic compound, one can cite (polymeric) manganese ethylene bis dithiocarbamate complexed with zinc salt (mancozeb).

Examples of the metal-free organic compounds include N-trihalomethylthiophthalimides, trihalomethylthiosulphamides, dithiocarbamic acids, N-arylmaleimides, 3-(substituted amino)-1,3-thiazolidine-2,4-diones, dithiocyan compounds, triazine compounds, oxathiazines and others.

Examples of the N-trihalomethylthiophthalimides include N-trichloromethylthiophthalimide and N-fluorodichloromethylthiophthalimide.

5 Examples of the dithiocarbamic acids include bis(dimethylthiocarbamoyl)disulphide, ammonium N-methyldithiocarbamate and ammonium ethylenebis(dithiocarbamate).

10 Examples of trihalomethylthiosulphanides include N-(dichlorofluoromethylthio)-N',N'-dimethyl-N-phenylsulphamide and N-(dichlorofluoromethylthio)-N',N'-dimethyl-N-(4-methylphenyl)sulphamide.

15 Examples of the N-arylmaleimides include N-(2,4,6-trichlorophenyl)maleimide, N-4-tolylmaleimide, N-3-chlorophenylmaleimide, N-(4-n-butylphenyl)maleimide, N-(anilinophenyl)maleimide, and N-(2,3-xylyl)maleimide.

20 Examples of the 3-(substituted amino)-1,3-thiazolidine-2,4-diones include 2-(thiocyanomethylthio)-benzothiazole, 3-benzylideneamino-1,3-thiazolidine-2,4-dione, 3-(4-methylbenzylideneamino)-1,3-thiazolidine-2,4-dione, 3-(4-dimethylaminobenzylideneamino)-1,3-thiazolidine-2,4-dione, and 3-(2,4-dichlorobenzylideneamino)-1,3-thiazolidine-2,4-dione.

25 Examples of the dithiocyan compounds include dithiocyanomethane, dithiocyanoethane, and 2,5-dithiocyanothiophene.

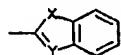
30 Examples of the triazine compounds include 2-methylthio-4-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine.

WO 03/037999

PCT/EP02/11957

14

oxides of 1,4,2-oxathiazines with a substituent in the 3 position representing (a) phenyl; phenyl substituted with 1 to 3 substituents independently selected from hydroxyl, halo, C1-12 alkyl, C5-6 cycloalkyl, trihalomethyl, phenyl, C1-C5 alkoxy, C1-5 alkylthio, tetrahydropyranoxy, 5 phenoxy, C1-4 alkylcarbonyl, phenylcarbonyl, C1-4 alkylsulfanyl, carboxy or its alkali metal salt, C1-4 alkoxy carbonyl, C1-4 alkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl, tolylaminocarbonyl, morpholinocarbonyl, amino, nitro, cyano, dioxolanyl or C1-4 alkyl oxyiminomethyl; naphthyl; pyridinyl; thiényl; furanyl; or thiényl or furanyl substituted with one to three 10 substituents independently selected from C1-C4 alkyl, C1-4 alkyl oxy, C1-4 alkylthio, halo, cyano, formyl, acetyl, benzoyl, nitro, C1-C4 alkoxy carbonyl, phenyl, phenylaminocarbonyl and C1-4 alkyl oxyiminomethyl; or (b) a substituent of generic formula



15

wherein X is oxygen or sulphur; Y is nitrogen, CH or C(C1-4 alkoxy); and the C6 ring may have one C1-4 alkyl substituent; a second substituent selected from C1-4 alkyl or benzyl being optionally present in position 5 or 6.

20

Other examples of the metal-free organic compounds include 2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile, N,N-dimethyl-dichlorophenylurea, 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazoline-3-one, N,N-dimethyl-N'-phenyl-(N-fluorodichloromethylthio)-sulfamide, tetramethylthiuram disulphide, 3-iodo-2-propinylbutyl carbamate, 2-(methoxycarbonylamino)benzimidazole, 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulphonyl)pyridine, dilodomethyl-p-tolyl sulphone, phenyl(bispyridine)bismuth dichloride, 2-(4-thiazoly)benzimidazole, dihydroabetyl amine, N-methylol formamide and pyridine triphenylborane.

25

30

WO 03/037999

PCT/EP02/11957

15

According to a preferred embodiment, the use as antifoulant of the oxathiazines disclosed in WO-A-9505739 has the added advantage (disclosed in EP-A-823462) of increasing the self-polishing properties of the paint.

5

Among the fouling organisms, barnacles have proved to be the most troublesome, because they resist to most biocides. Accordingly, the paint formulation should preferably include at least an effective amount of at least one barnaclecid, such as cuprous oxide or thiocyanate. A preferred barnaclecid is disclosed in EP-A-831134. EP-A-831134 discloses the use of from 0.5 to 9.9 wt%, based on the total weight of the dry mass of the composition, of at least one 2-trihalogenomethyl-3-halogeno-4-cyano pyrrole derivative substituted in position 5 and optionally in position 1, the halogens in positions 2 and 3 being independently selected from the group consisting of fluorine, chlorine and bromine, the substituent in position 5 being selected from the group consisting of C1-8 alkyl, C1-8 monohalogenalkyl, C5-6 cycloalkyl, C5-6 monohalogenocycloalkyl, benzyl, phenyl, mono- and di-halogenobenzyl, mono- and di-halogenophenyl, mono- and di-C1-4-alkyl benzyl, mono- and di-C1-4- alkyl phenyl, monohalogeno mono-C1-4-alkyl benzyl and monohalogeno mono-C1-4- alkyl phenyl, any halogen on the substituent in position 5 being selected from the group consisting of chlorine and bromine, the optional substituent in position 1 being selected from C1-4 alkyl and C1-4 alkoxy C1-4 alkyl.

25

One or more antifoulants selected from such antifoulants are employed in the present invention. The antifoulants are used in such an amount that the proportion thereof in the solid contents of the coating composition is usually from 0.1 to 90% by weight, preferably 0.1 to 80% by weight, and more preferably from 1 to 60% by weight. Too small antifoulant amounts do not produce an antifouling effect, while too large antifoulant amounts result in the formation of a coating film which is apt to develop defects

30

such as cracking and peeling and thus becomes less effective in antifouling property.

5 The paint may further contain pigment(s) (or fillers), solvent(s) and additive(s).

10 The paint composition can contain one or more pigments which are "active" pigments, i.e. sparingly soluble in seawater. These pigments have a sea water solubility such that the pigment particles do not survive at the paint surface. These pigments have the effect of inducing the overall smoothing which the relatively-moving seawater exerts on the paint film, minimising localised erosion and preferentially removing excrescences formed during the application of the paint. Sparingly soluble pigments have long been used in self-polishing antifouling paints.

15 Typical examples are cuprous thiocyanate, cuprous oxide, zinc oxide, cupric acetate meta-arsenate, zinc chromate, zinc dimethyl dithiocarbamate, zinc ethylene bis(dithiocarbamate) and zinc diethyl dithiocarbamate. The preferred sparingly soluble pigments are zinc oxide, cuprous oxide and cuprous thiocyanate. Mixtures of sparingly soluble pigments can be used, e.g. zinc oxide, which is most effective at inducing the gradual dissolution of the paint, can be mixed with cuprous oxide, cuprous thiocyanate, zinc dimethyl or diethyl dithiocarbamate, or zinc ethylene bis-(dithiocarbamate) which are more effective marine biocides; the most preferred is a mixture of zinc oxide with cuprous oxide or thiocyanate.

20
25
30 The paint composition can contain one or more pigments that are highly insoluble in seawater, such as titanium dioxide, talc or ferric oxide. Such highly insoluble pigments can be used at up to 40 percent by weight of the total pigment component of the paint. Highly insoluble pigments have the effect of retarding the erosion of the paint.

The paint composition can contain one or more pigments or dyes that impart a colour to the paint, e.g. titanium dioxide, cuprous oxide or iron oxide.

5 The proportion of pigment to polymer is preferably such as to give a pigment volume concentration of at least 25 percent, more preferably at least 35 percent, in the dry paint film. The upper limit of pigment concentration is the critical pigment volume concentration. Paints having pigment volume concentrations of up to about 50 percent, for example, 10 have been found very effective in marine applications.

15 Examples of the organic solvent include aromatic hydrocarbons such as xylene and toluene; aliphatic hydrocarbons such as hexane and heptane, esters such as ethyl acetate and butyl acetate; amides such as N-methylpyrrolidone and N,N-dimethylformamide; alcohols such as isopropyl alcohol and butyl alcohol; ethers such as dioxane, THF and diethyl ether; and ketones such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone and methyl isoamyl ketone. The solvent may be used alone or in combination thereof.

20 Solvents are used to obtain the desired viscosity. In marine applications, the viscosity is selected to be at the expected operating temperature for the application on the ship hull, preferably in the range of 5-50 dPa.s, more preferably of 10-20 dPa.s, most preferably of about 15 dPa.s. 25 Obviously, in marine applications (either freshwater or seawater) the nature of the solvents is also adapted to the expected operating temperature for the application on the ship hull, taking into account the desired drying time.

30 Additive ingredients may optionally be incorporated into the coating composition of the present invention thus prepared. Examples of the additive ingredients are dehumidifiers, and additives ordinarily employed

in coating compositions as anti-sagging agents, anti-flooding agents, thixotropic and anti-settling agents, stabilisers and anti-foaming agents.

The following non-limiting examples illustrate the invention. The measuring methods used in the examples are given further.

Example 1: synthesis of trimethylsilyl resinate

420 g Portuguese gum rosin was put in a 2-L 4-necked flask and kept under nitrogen. The four necks of the flask were equipped with stirring means, a reflux cooler, a thermometer for temperature control of the reaction, and means for addition of the reactants. The gum rosin was dissolved in a solvent mixture of 218 g xylene and 850 g toluene. Thereafter 128 grams tri-ethylamine was carefully added over 5 minutes under vigorous stirring.

As a consequence the temperature of the contents of the flask rose by 10°C. The addition of the tri-ethyl amine was followed by the slow addition of 138 g trimethylsilyl chloride under vigorous stirring.

A white salt was instantaneously formed and the exothermic reaction made the contents rise to a temperature of 50°C. The reaction mixture was kept at a temperature of 50°C for 5 hours. Then the heating and the stirring was stopped. The next day the formed trimethylsilyl resinate was purified by filtration and evaporation of the toluene solvent fraction. The yield was 530 g (circa 78 %) of a brown colored solution, that was 75 wt % in solids and had a viscosity of 3 dPa.s. The binder was very flexible and had a good adhesion on glass and epoxy primer and showed hydrolysis within minutes upon immersion in an alkaline solution of pH 12. This is in contrast with zinc resinate which had a hard and brittle film with moderate adhesion on glass and without showing any hydrolysis behavior up to pH 13. The binder had a Tg of 62 °C.

Example 2 : synthesis of dimethylsilyldiresinate

The same equipment and procedures were used as for the synthesis of example 1 with the following differences:

- s 335 g Portugese gum rosin had been dissolved in 121 g xylene and 500 g toluene.
- To this had been added consecutively 101 g tri-ethyl amine and 64.5 g dimethyldichlorosilane.
- The yield was 300 g of a brown colored solution that was 70 wt % in solids
- 10 and had a viscosity of 10 dPa.s.
- The binder had a good adhesion on glass and epoxy primers.
- The binder was very sensitive to alkaline hydrolysis. A binder film dissolved in water of pH 12 completely within 15 minutes.
- The binder had a Tg of 52 °C.

15

Some properties of trimethylsilyl resinate and dimethylsilyl diresinate are specified in table 2.

- 20 Examples 1 and 2 demonstrate that silylesters of resinates dissolve in alkaline solutions more quickly than for example zinc resinate and that they are less brittle than zinc resinate.

Table 2 :

| Parameter | Trimethylsilyl-resinate (ex 1) | Dimethylsilyl-diresinate (ex 2) | Zinc Resinate | Rosin |
|--------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|-------------|
| Tg (°C) | 62 | 52 | 160 | 52 |
| Dissolving (at pH) | Yes (pH 12) | Yes (pH 12) | No (pH 13) | Yes (pH 12) |

Paint Formulas : Examples 3 to 6 and comparative example A.

25

Several paints were prepared whose composition by weight is given in Table 3.

Table 3 : Paint compositions

| | Example -> | 3 | 4 | 5 | 6 | A |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ingredients | Description | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% |
| TrimethylSiresinate | 75 wt % in xylene (ex. 1) | 24.1 | | | | |
| DimethylSidesinata | 70 wt % in xylene (ex. 2) | | 27.5 | 12.5 | 2.5 | |
| 50MA/25VP/25BA | | | | 17.4 | | 17.4 |
| Zinc resinate | Erkacit 250 | | | | 10.8 | 8.7 |
| Laroflex MP 45 | Vinychloride (BASF) | | | | 4.9 | |
| Thix. Agents | | 1.3 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| Cuprous oxide | | 40.2 | 42.1 | 38.4 | 38.4 | 38.5 |
| Zinc oxide | | 15.0 | 7.9 | 14.3 | 14.3 | 14.4 |
| Iron oxide | | 6.7 | 7.0 | 6.4 | 6.4 | 6.4 |
| Zinc pyrithione | Zinc Omadine (Arch) | | 2.8 | | | |
| Xylene | | 12.6 | 11.2 | 9.7 | 21.3 | 13.3 |
| Total | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

In Example 5 and Comparative Example A, there was used a solution (50 wt % in xylene) of resin 50MA/25VP/25BA according to example 1 of EP-A-526441, having the monomer weight composition 50 % methyl acrylate, 25 % vinyl pyrrolidone and 25 % butyl acrylate. In Comparative Example A, there was used zinc resinate.

The amount by weight of the sylesters of rosin, based on the total weight of the binder system, used in the several paint formulas is given in table 4

Table 4

| | 3 | 4 | 5 | 6 | A |
|---------------------|-----|-----|------|-----|-----|
| Ingredients | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% |
| TrimethylSiresinate | 100 | | | | - |
| DimethylSidesinata | | 100 | 50.1 | 10 | - |

Properties of the paints are presented in Table 5.

Table 5 : Paint properties

| Properties | Units (parameters) | 3 | 4 | 5 | 6 | A |
|--------------------|--|----|----|----|----|------|
| Viscosity | dPa.s | 12 | 15 | 13 | 15 | 11 |
| Can Stability | (3 months; 20 °C) | ok | ok | ok | Ok | ok |
| Erosion rate | µm/month (average during 12 months) | 7 | 12 | 5 | 4 | 3 |
| Fouling (1 season) | % (fouled area) | 0 | 0 | 0 | 3% | 10 % |

None of the paint formulas showed any significant rise in viscosity after 3 months storage at 20°C.

5 The paints have been tested for antifouling activity and erosion rate.
 Paints according to the invention present outstanding antifouling and self-polishing properties.
 No significant weed or animal fouling has been observed on the panels coated with the paints according to the invention and the algal slime was practically non-existent.

10 Measuring methods used in the examples are as follows :

Determination of the solids content

15 The solids content was determined by weighing before and after heating a sample for 1 hour at 120°C [standard test methods ISO 3233/ASTM 2697/DIN 53219].

20 Determination of the viscosity

The viscosity of binder solutions and of paints was determined with a Brookfield at 25°C [ASTM test method D2196-86].
 The viscosity of paints had been adjusted between 10 and 20 dPa.s. with xylene. The viscosity was measured using a Haake VT 181 (body E30 or 100) viscosimeter under standard conditions.

Evaluation of the hydrolysability of the binders

5 The hydrolysability has been evaluated by dipping draw-downs in an alkaline solution (NaOH, pH 12.0 - 13.4). Hydrolysability is reported as "yes" at a certain pH when hydrolysis or complete dissolving of a film (50-100 µm) could be observed within one hour.

Determination of the softening point

10 The ring and ball method according ASTM-E28 was used.

Determination of the Tg of the binders

15 Samples for the actual determination were made by making draw downs of the resins on glass and drying for 16 hours at 120 °C. Here after the measurements had been carried out with a differential scanning apparatus of TA instruments, DSC10 according ASTM 3418.

Evaluation of the polishing of paints

The erosion rate is the average decrease in film thickness (expressed in µm/month) per month over the whole test.
Stainless steels discs, 20 cm in diameter, were protected with a standard anti-corrosive system (300 µm in dry film thickness). Two layers of the self-polishing paint to be tested were applied, to give a total dry film thickness between 200 and 300 µm. The tests were carried out in constantly refreshed natural seawater, at a constant temperature of 20 °C. The discs were rotated at 1000 rpm, corresponding to about 34 km/h (18 knots) at 9 cm from the center.
The total dry film thickness was determined at 2 monthly intervals, after allowing the paint to dry during one day. It was measured at a number of

fixed points, each located at 9 cm from the center of the discs.

The evaluation of the antifouling activity of the paints.

5 The antifouling activity was tested by applying the prepared paints to a plaque over a vinyl resins/tar anti-corrosive paint, mounting the plaque on a panel and immersing the panel from a raft in a river estuary off the Southern Netherlands during the active season (March → October). Each test also included plaques coated with a non-toxic control (which became heavily
10 fouled with seaweed and some animal life within 4 weeks). The fouling rate is reported by stating the area covered with fouling.

The reader's attention is directed to all papers and documents which are filed concurrently with or previous to this specification in connection with this
15 application and which are open to public inspection with this specification, and the contents of all such papers and documents are incorporated herein by reference.

All of the features disclosed in this specification (including any accompanying claims, abstract and drawings), and/or all of the steps of any method or process so disclosed, may be combined in any combination, except combinations where at least some of such features and/or steps are mutually exclusive.
20

25 Each feature disclosed in this specification (including any accompanying claims, abstract and drawings), may be replaced by alternative features serving the same, equivalent or similar purpose, unless expressly stated otherwise. Thus, unless expressly stated otherwise, each feature disclosed is one example only of a generic series of equivalent or similar features.

30 The invention is not restricted to the details of the foregoing embodiment(s). The invention extends to any novel one, or any novel combination, of the

WO 03/037999

PCT/EP02/11957

24

features disclosed in this specification (including any accompanying claims, abstract and drawings), or to any novel one, or any novel combination, of the steps of any method or process so disclosed.

5

Claims:

1. A paint composition comprising sylesters of rosin.
- 5 2. A paint composition comprising a binder system, the said binder system comprising sylesters of rosin as a binder component.
- 10 3. Use in paints of sylesters of rosin as binder component of the binder system.
- 15 4. A composition or use according to any of claims 2 or 3, wherein the sylesters of rosin are in an amount of from 5 to 100% by weight, based on the total weight of the binder system.
- 20 5. A composition or use according to any preceding claim, wherein the sylesters of rosin are selected from the group consisting of trialkylsilyl monoresinate, dialkylsilyl diresinate, alkylsilyl triresinate, silyl tetraresinate and mixtures thereof.
- 25 6. A composition or use according to claim 5, wherein the silyl alkyl substituents are selected from the group consisting of methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, t-butyl and phenyl substituents and mixtures thereof.
- 30 7. A composition or use according to claim 6, wherein the silyl alkyl substituents are selected from the group consisting of methyl and ethyl substituents and mixtures thereof.
8. A composition or use according to claim 7, wherein the silyl alkyl substituents are methyl substituents.

9. A composition or use according to any preceding claim, wherein silyesters of rosin are used in combination with other binder components.
- 5 10. A composition or use according to any preceding claim wherein the composition comprises one or more antifoulants.
- 10 11. A process for preparing paints characterised in that one step of the process is the addition of silyesters of rosin as binder component of the binder system.

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | |
|---|---|
| International Application No PCT/EP 02/11957 | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D/16 | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both if chosen classification and IPC | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation reported (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C09F | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
| Category ¹ | Citation of document, with indicator, where appropriate, of the relevant passages |
| A | GB 2 007 691 A (CARTER B;BURSTALL M L MATTINGLEY J T) 23 May 1979 (1979-05-23) abstract ----- |
| A | EP 0 802 243 A (WDF CORP) 22 October 1997 (1997-10-22) cited in the application ----- |
| A | EP 1 016 681 A (CHUGOKU MARINE PAINTS) 5 July 2000 (2000-07-05) cited in the application ----- |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | |
| <small>¹ Special categories of cited documents:</small> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document(s) published on or after the international filing date *L* document which may (raise doubts on priority claim(s)) or which is cited to establish the public disclosure of another's claims or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or sale *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <small>*T* later document(s) published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small> <small>*U* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small> <small>*V* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, even though none of them taken alone is a patentable invention</small> <small>*A* document member of the same patent family</small> | |
| Date of the actual conclusion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 10 February 2003 | 24/02/2003 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. O. Box 8040 D-8035 Munich 8040 Tel. (+31-70) 390-3000, Tx. 31 651 epo NL Fax. (+31-70) 390-3016 | |
| Authorized officer Miller, A | |

Form 107/SA02 (Rev. sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 02/11957

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|
| GB 2007691 | A | 23-05-1979 | EP 0001711 A1 JP 54078204 A | 02-05-1979 22-06-1979 |
| EP 0802243 | A | 22-10-1997 | CN 1167797 A ,B DE 69705347 D1 DE 69705347 T2 DK 802243 T3 EP 0802243 A2 GR 3036594 T3 JP 10030071 A NO 971727 A SG 60054 A1 US 5795374 A | 17-12-1997 02-08-2001 29-05-2002 03-09-2001 22-10-1997 31-12-2001 03-02-1998 20-10-1997 22-02-1999 18-08-1998 |
| EP 1016681 | A | 05-07-2000 | AU 742725 B2 AU 6549899 A CN 1258687 A EP 1016681 A2 JP 2000248029 A KR 2000048359 A NO 996489 A PL 337417 A1 SG 85690 A1 TR 9903274 A2 TW 473490 B US 6458878 B1 JP 2000248228 A JP 2000265107 A JP 2001026621 A JP 2001026729 A | 10-01-2002 20-07-2000 05-07-2000 05-07-2000 12-09-2000 25-07-2000 29-06-2000 03-07-2000 15-01-2002 21-11-2000 21-01-2002 01-10-2002 12-09-2000 25-09-2000 30-01-2001 30-01-2001 |

Form PCT/ISA/91 (inner family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,CQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4J038 BA231 GA15 HA061 HA126 HA186 HA266 HA376 JA41 JB24 JR26
JB29 JC06 JC16 JC18 KA08 NA05